

Авторска справка за приносния характер на трудовете
на доц. д-р Виолета Колева,
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”
по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия)

Авторската справка е разделена на две части:

- I. Хабилизационна разширена справка за научните приноси по публикациите, включени в Хабилизационния труд (показател В, точка 4 от Таблица 2)
- II. Оригинални научни приноси по публикациите, включени в показател Г, точка 7 от Таблица 2

Номерацията на статиите е според представения списък на публикациите по конкурса.

I. ХАБИЛИЗАЦИОННА РАЗШИРЕНА СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ ПО ПУБЛИКАЦИИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ХАБИЛИЗАЦИОННИЯ ТРУД

Хабилизационният труд включва 15 публикации, тематично обединяващи изследвания върху синтеза, структурата, морфологията и електрохимичните свойства на литиеви и натриеви преходнометални фосфати като електродни материали за литиево- и натриево-йонни батерии. Тези изследвания попадат в актуална, бързо развиваща се и с изключителна конкуренция в световен мащаб научна област, свързана с глобалния проблем за съхранение на енергията.

В Лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали” в ИОНХ-БАН се провеждат системни изследвания върху материали за съхранение на енергия, обособени в специфично тематично направление “Химия на електродни материали за литиево- и натриево-йонни батерии“ с водещи учени проф. д-р Е. Жечева и проф. д-р Р. Стоянова. В основата на това направление е търсенето и налагането на нови електродни материали, които съчетават в себе си висока мощност с ниска цена, безопасност за човека и безвредност за околната среда. На базата на тези изследвания и в съчетание с натрупаните знания и опит на кандидатката върху синтеза и кристалохимията на неорганични соли, след 2007 г. направлението се разшири с нова тема, а именно „Фосфатни соли като електродни материали в екологични презаредими батерии“. Първите изследвания по тази тема са върху интеркалационни съединения на основата на двойни фосфатни соли, включени в настоящия хабилизационен труд.

Фосфатните соли със състав LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и структура тип оливин (известни като фосфо-оливини) са основен представител на полианионните интеркалационни съединения. Те са предложени като катодни материали през 1997 г. и оттогава се провеждат интензивни научни изследвания в световен мащаб върху дизайна на по-ефективни фосфо-оливинови електродни материали приложими за електромобили. Нова тенденция в разработването на съвременни еко-съобразени електродни материали, развиваща се след 2010 г., е замяната на лития с натрий като интеркалиращ агент, който е многократно по-евтин и широко-разпространен в природата. В унисон с тази тенденция нашите изследвания през последните години се насочиха и към съответните натриеви преходнометални фосфати, NaMPO_4 . Съществуването на голям брой техни полиморфни модификации предпоставя разработване на нови специфични методи на синтез, които да

осигурят продукт не само със зададен състав, но и определена структура. Натриевите фосфати са драстично по-слабо изучени в сравнение с литиевите аналози и в голямата си част нашите изследвания имат пионерен характер.

Основните научни приноси на кандидатката в обобщена форма са в следните насоки:

(1) Предлагане на нови подходи на синтез на базата на целенасочен подбор на прекурсорите за контрол на състава, структурните и морфологични характеристики на целевите фосфатни съединения;

(2) Разработване на нови методи на „меката химия” за синтез на електрохимично активни литиеви и натриеви фосфо-оливини.

(3) Комплексно охарактеризиране на целевите фосфатни соли чрез прилагане на набор от дифракционни, спектроскопски, термични и микроскопски методи;

(4) Анализ на взаимовръзките синтез – структура – морфология – свойства, които да позволят подобряване и контролиране на свойствата на целевите продукти.

Конкретните научни приноси са както следва:

1. Нови подходи и разработване на нови методи на синтез на нано-размерни литиеви и натриеви преходнометални фосфати [3,5,6,8–10,19–21,33,34,41]

За преодоляване на недостъгът на фосфо-оливиновите катодни материали (ниска електронна/йонна проводимост и забавена дифузията на литиевите йони на фазовата граница $\text{LiMPO}_4/\text{MPO}_4$) усилията бяха насочени към разработване на такива методи на получаване, които да позволят моделиране на структурата и морфологията на нано-ниво и отлагане на *in situ* генериран въглерод за повишаване на електронната проводимост. В тази насока са разработени два нови метода на синтез на основата на принципа на „меката химия”, приложени както за литиеви, така и за натриеви фосфо-оливини. Ключова роля при методите има изборът на подходящия прекурсор. При първия метод прекурсорът е от хибриден неорганичен-органичен тип, а при втория – той е структурно-насочващ реагент.

1.1. Фосфатно-формиатен метод [3,5,6,8,9,19]

❖ *Оливинов тип LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [3,5,6,8] и смесени $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ [9]*

Този нов метод се основава на синтезиране на литиево-преходнометален-фосфатно-формиатен прекурсор чрез лиофилизиране на разтвор, получен чрез смесване на разтвори на LiH_2PO_4 и на съответните метални формиати дихидрати, $\text{M}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). Чрез термично разлагане на фосфатно-формиатния прекурсор и последващо нагряване се получават монофазни литиеви фосфо-оливини. Постиженията при разработването на този метод в сравнение с известните методи са следните:

- Той е универсален за получаване както на всички представители от оливиновата серия [3,5,6,8], така и на твърди разтвори между тях [9], което е новост в литературата;
- Оригиналността на предложения метод е в използване за първи път на формиатни соли като източници на преходни метали в съчетание с процес на лиофилизация;
- Гарантира възпроизводимост на състава на целевите фосфатни соли вследствие на стабилността на формиатите по отношение на дехидратация и окисление;
- Лиофилизирането на смесения разтвор запазва хомогенното разпределение на йоните от разтвора в твърдия прекурсор, което гарантира химическа хомогенност на прекурсора, а отгук и на продукта;

- Методът осигурява образуване на чисти оливинови фази при едни от най-ниските температури, съобщавани в литературата. Температура зависи от вида на преходно-металния йон и нараства в реда: LiFePO_4 (350°C) [3] < LiMnPO_4 (450°C) [6] = LiCoPO_4 (450°C) [8] < LiNiPO_4 (700°C) [8]. Ниските температури на синтез обуславят формиране на нано-размерни прахове;

- Формиатната компонента създава редукционна среда по време на нагряването, което възпрепятства формиране на M^{3+} -съдържащи примесни фази в крайните продукти и осигурява формиране на *in situ* генериран въглерод, който подобрява електрохимичните свойства [3,6,9];

Ефективността на метода за получаване на твърди разтвори бе демонстрирана при LiFePO_4 и LiMnPO_4 [9]. Синтезирани са нано-размерни смесени $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ в целия концентрационен интервал на заместване [9]. От електрохимична гледна точка смесените $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ са особено перспективни тъй като комбинират високата плътност на енергията на LiMnPO_4 и бърз заряд/разряд и структурна стабилност на LiFePO_4 .

❖ *Марицитен тип NaMnPO_4 [19]*

От електрохимична гледна точка по отношение на натриевите преходнометални фосфати нашият интерес бе насочен основно към NaMnPO_4 . Следвайки подхода на използване на лиофилизиран фосфатно-формиатен прекурсор на основата на NaN_2PO_4 и $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бе синтезиран кристален нано-размерен NaMnPO_4 с марицитен тип структура [19]. Това е нов нискотемпературен метод, третият съобщен в литературата наред с твърдофазен и хидротермален синтез, за получаване на този фосфат. Най-новите световни изследвания показват, че марицитната форма с нано-размерни частици е също електрохимично активна както в батерии, така и в суперкондензаторни системи, което открива перспектива за наши електрохимични изследвания и с тази фосфатна фаза.

1.2. Йонен обмен на основата на дитмаритен тип прекурсори за синтез на литиеви и натриеви фосфо-оливини [10,19–21,33,34,41]

Синтезът на натриевите преходнометални фосфати NaMnPO_4 с оливинова структура е научно предизвикателство, тъй като термодинамично стабилната форма е марицитната, а не оливиновата. До започване на нашето изследване имаше едно кратко съобщение за синтез на този натриево-манганов фосфо-оливин без никакви детайли.

Оригинален наш принос е разработването на метод ефективен както за литиеви, така и за натриеви фосфо-оливини като са получени и нови оливинови фази. За целта е приложен специфичен подход, в основата на който стои използване на структурно-насочващи прекурсори. Като такива са подбрани амониеви и калиеви фосфатни соли от дитмаритен тип със състав $\text{AMPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^+ = \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Fe}$) поради значителното структурно подобие между дитмаритната и оливинова структура и подходящо отношение M^{2+}/P . Структурното подобие предполага лесен и бърз йонен обмен между K^+/NH_4^+ йоните от прекурсорите и Li^+/Na^+ от съответните реагенти.

За първи път са изучени детайлно реакциите на йонен обмен между прекурсорите $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [33], $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [20,21], $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10,19,21] и различни литиеви евтектични смеси [20,21,33], съответно натриев ацетат [20] като е предложен механизъм на реакцията [10,21]. Намерени са изключително “меки” условия за синтез на кристални

монофазни фосфо-оливини: 200÷325 °C и реакционно време между 90 мин и 3 ч. за литиевите оливини и 10 ч. за натриевите, което осигурява нано-размерни фосфо-оливини [10,19,21,33]. Методът е приложен както за получаване на индивидуални представители, така и за твърди разтвори. По този метод са синтезирани и изучени следните фосфо-оливини: LiMnPO_4 [10,20,21] и NaMnPO_4 [19,20] от двата прекурсора; LiFePO_4 от амониев прекурсор [33]; $\text{NaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.15$) и $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.15$) от калиеви дитмарити със състав $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 0.15$) [34]; $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ и $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ от $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [41].

Нови оливинов тип фази от смесени $\text{NaMn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ [34] и $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [41], както и такива от дитмаритен тип $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 0.15$) [34] и $\text{NH}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) [41] са синтезирани за първи път.

2. Структурно и спектроскопско охарактеризиране на литиеви и натриеви преходнометални фосфати като електродни материали за литиево- и натриево йонни батерии [3,5,6,8–10,19,21,29,34,41]

Детайлното анализиране на връзката синтез-структура-свойства предполага систематично комплексно охарактеризиране както на прекурсорите, така и на целевите фосфатни фази. За целта са приложени набор от дифракционни (прахова рентгенова и електронна дифракция) и спектроскопски методи (ИЧ, Раманова и ЕПР спектроскопии). За резултатите от ЕПР и електронната дифракция приносът е на колегите проф. д-р Р. Стоянова и доц. д-р Д. Нихтянова, съответно.

2.1. Литиеви фосфо-оливини [3,5,6,8–10,19,21,34,41]

Структурният анализ на всички изследвани кристални фази (прекурсори и продукти) е направен по метода на Ритвелд въз основа на праховите рентгенограми.

Уточнени са структурните параметри на LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [3,6,8] и на твърдите разтвори $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ [9] синтезирани по фосфатно-формиатния метод. Доказано е образуването на непрекъснат ред твърди разтвори в целия концентрационен интервал между LiFePO_4 и LiMnPO_4 [9]. Анализирано е присъствието на структурни дефекти като „анти-сайт дефекти” (смесена заселеност на Li^+ и M^{2+} йони по $4a$ и $4c$ кристалографски позиции) [3,6,8] и литиеви ваканции [8], които влияят на електрохимичните свойства. Изследвано е влиянието на концентрацията на смесените фосфатно-формиатни разтвори и температурата на наляване върху структурните параметри и нивото на „анти-сайт” дефектите при всички представители на оливиновата фамилия [3,6,8,9]. Най-важният извод от структурния анализ е, че фосфатно-формиатният метод осигурява образуване на „бездефектни” фосфо-оливини LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [3,6,8,9] и $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ („анти-сайт” дефекти далеч под 1%) в интервал на наляване: 400–600 °C за LiFePO_4 [3], 500–600 °C за LiMnPO_4 [6], 450–600 °C за LiCoPO_4 [8], при 700°C за LiNiPO_4 [8] и 500°C за $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ [9]. Освен това концентрацията на разтворите не оказва измерим ефект върху този структурен параметър [3,6].

Новост в нашите изследвания е образуването на LiNiPO_4 със структура тип Na_2CrO_4 при нормално налягане като метастабилна фаза от фосфатно-формиатния прекурсор в интервала 450–650 °C [5]. За първи път е измерена и енталпията на прехода Na_2CrO_4 -тип $\text{LiNiPO}_4 \rightarrow$ оливинов тип LiNiPO_4 чрез диференциално-сканираща калориметрия [5].

Влиянието на концентрацията на разтворите и температурата на наляване върху локалната структура на фосфатните йони, получени по фосфатно-формиатния метод, е изучено чрез ИЧ спектроскопия при всички фосфо-оливини. Потвърдена е чистотата на фосфатните фази. Доказано е, че фосфатната матрица е добре структурирана и остава стабилна при изследваните синтезни параметри [3,6,8]. При смесените $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ оливини е установено „two-mode behaviour” (поведение на две вибрационни моди) на валентните вибрации на фосфатните йони, което е указание за чувствителността им към различното локално обкръжение от желязни и манганови йони [9].

Използването на прекурсори като структурен темплейт с точен състав и определена структура предполага тяхното детайлно охарактеризиране. Структурният анализ и спектроскопските данни потвърждават целевата структура, фазовата чистота и кристалност на синтезираните дитмаритни прекурсори [10,21,34,41]. Оценена е степенна на предпочитана ориентация на кристалитите [10,21,34,41]. За първи път са съобщени и интерпретирани ИЧ и ЕПР спектри на смесените дитмарити $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 0.15$) [34] и $\text{NH}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) [41] и е показано, че Mn/Mg йоните, съответно Mn/Fe йоните са хомогенно разпределени в $\text{M}^{2+}-\text{PO}_4$ дитмаритни слоеве. Изучено е влиянието на катионното заместване върху вибрациите на фосфатните групи и водната молекула като са идентифицирани най-чувствителните на това заместване вибрационни моди [34,41].

За първи път е анализиран ефекта на дитмаритния прекурсор върху доменния размер и микронапряженията при LiMnPO_4 , получен чрез йонен обмен от амониев и калиев прекурсор [19]. Установено е анизотропно разпределение на доменния размер и на микронапряженията по различните кристалографски направления при използване и на двата прекурсора и е предложено обяснение на базата на механизма на трансформация на дитмаритната в оливинова структура при йонния обмен. Показано е, че видът на прекурсора влияе в значителна степен както върху доменния размер, така и върху решетъчните напрежения в получения LiMnPO_4 : при използване на калиев прекурсор се постигат от два до 3 пъти по-малки доменни размери, но се акомодират по-големи микронапряжения [19].

Структурните и спектроскопски изследвания на $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.15$) [34] и $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [41], убедително свидетелстват за определящата роля на дитмаритните прекурсори за образуване на твърди разтвори на заместване, с хомогенно разпределение на Mn/Mg йоните, съответно Mn/Fe йоните и отсъствие на „анти-сайт” дефекти (под 1%).

2.2. Натриеви фосфати на основата на манган: NaMnPO_4 , NaMnPO_4/C и нови фази $\text{NaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.15$) и $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [19,29,34,41]

Структурните данни показват, че синтезираните фази от NaMnPO_4 с оливинова и марицитна структура не съдържат „анти-сайт” дефекти [19]. Намерени са условия за равномерно отлагане на въглеродни сажди върху повърхността на оливина NaMnPO_4 като формираният композит е с непроменена структура както на оливиновата фаза, така и на въглеродните сажди [29]. Показано, че NaMnPO_4 е химически инертен в неводен електролит на основата на разтвор на LiPF_6 в етилен карбонат-диметилкарбонат [29].

Изучена е кристалохимията на Mg- заместени $\text{NaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ оливини [34], разработвани с оглед подобряване на електрохимичните свойства на NaMnPO_4 вследствие на

структурно стабилизиране на делитираната фаза и повишаване на електронната проводимост. Установено е, че разтворимостта на магнезия в твърдата фаза е ограничена до 0.15 молни части за разлика от неограничената разтворимост при литиевия аналог. На базата на ЕПР изследването и структурния анализ е предположен като най-адекватен структурен модел, при който магнезиевите йони заместват натриевите, т.е. различно разпределение на металните йони по кристалографски позиции в сравнение с литиевия аналог [34]. В процес на подготовка за публикуване са резултати, потвърждаващи повишената електронна проводимост и подобрените електрохимични свойства на заместените фосфати.

Чрез йонен обмен е синтезиран за първи път и охарактеризиран $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [41].

3. Ефект на морфологията на прекурсора върху морфологията на целевите фосфати [3,6,8–10,19,21,34,41]

Едно от важните наши постижения е систематичното изследване на влиянието на морфологията на прекурсора върху морфологичните характеристики на фосфо-оливините (форма и размер на частиците, разпределението им по размери, агломерация, специфична повърхност и др.). За целта са използвани основно сканираща и трансмисионна електронна спектроскопия. За резултатите от ТЕМ приносът е на доц. д-р Д. Нихтянова, а за електрохимичните свойства - на проф. д-р Р. Стоянова и проф. д-р Е. Жечева.

Резултатите убедително свидетелстват за способността и на двата разработени метода чрез морфологията на прекурсора да се контролира морфологията на фосфо-оливините [3,6–10,19,21,34,41].

Доказано е, че концентрацията на лиофилизирания разтвор управлява морфологията на фосфатно-формиатните прекурсори, а оттук и морфологията на LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [3,6–9]. Използването на разредени разтвори формира прекурсори с финна люспеста структура, което благоприятства образуването на нано-размерни фосфо-оливини, с тясно разпределение на частиците по размер [3,6,9] и с висока специфична повърхност между 20 и 35 m^2/g [3,6]. От концентрираните разтвори прекурсорите са агрегати със зърнеста структура, което води до частици с по-големи размери (между 80 и 200 nm), широко и в някои случаи нехомогенно разпределение [3,6] и засилено агломериране [6]. Наблюдава се и ефект на M^{2+} йони като при кобалтовата сол частиците са с по-големи размери от тези при желязната и мангановата при еднакви експериментални условия [3,6,8]. При всички случаи по-високата температура на наляване води до нарастване на частиците [3,6,7,8]. Важна характеристика е, присъствието на *in situ* формиран въглерод на повърхността на частиците, чието количество е също функция от концентрацията на разтворите и температурата на наляване [3,6,7,9].

Ефектът на прекурсорната морфология е ясно демонстриран при LiMnPO_4 , получен чрез йонен обмен от два дитмаритни прекурсора, $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10,21]. На основата на калиевия прекурсор е получен нано-структуриран LiMnPO_4 при 200 °C, което е едно от първите съобщения за такава структура при фосфо-оливини [21]. Нано-структурата, установена чрез електронна дифракция, е строго ориентирана по направление [100] и е изградена от частици, ориентирани по същото направление с размери под 10 nm. Формирането на нано-структурата е пряко следствие от изразената плочковидна морфология на прекурсора и предпочитана ориентация на кристалитите по

същото направление, които се унаследяват при йонния обмен. Различната морфология на амониевия прекурсор, а именно малки разориентирани плочки групирани в „розоподобни” агрегати в съчетание с интензивно отделяне на газове при синтеза, определят различна морфология на LiMnPO_4 : фрагментиране на малките прекурсорни плочковидни агрегати в добре оформени индивидуални нано-частици с размери 20–50 нм, които са разориентирани по направления [21]. Тези резултати потвърждават способността на метода за моделиране на структурните и морфологични характеристики на нано-ниво.

Показана е ролята на кинетично-затруднената дифузия на натриевите йони в сравнение с бързата дифузия на литиевите йони за ненаследяване на плочковидната морфология на прекурсорите при натриевите фосфо-оливини и нейното трансформиране в пръчковидна [19,34,41].

Потвърдено е, че синтезираните по двата метода литиеви фосфо-оливини на основата на желязо и манган са електрохимично активни като катодни материали в моделни литиеви клетки: LiFePO_4 [7], LiMnPO_4 [9,19], $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ [9] и $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [41]. Детайлно е изследвана връзката синтезни параметри – структурни и морфологични характеристики – електрохимична активност при LiFePO_4 , получен чрез фосфатно-формиатен метод [7]. Анализът на взаимовръзките ни позволи да подберем синтезни параметри, които осигуряват подобрени електрохимични свойства [7].

Демонстрирана е електрохимичната активност на оливинов тип NaMnPO_4 [29] и $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ [41] като катодни материали в моделна литиева клетка. Чрез *ex situ* дифракционни, спектроскопски и микроскопски методи е изучен механизма на електрохимичната реакция при NaMnPO_4 , в основата на който е неселективна съвместна интеркалация на натриеви и литиеви йони [29]. Електрохимичната активност на $\text{NaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ е за сметка на редокс двойките $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ [41]. Важният извод е, че електрохимичната активност на фосфо-оливините е пряко следствие от бездефектната и стабилна оливинова структура и подходяща морфология, обезпечени от методите на получаване.

Направен е обзор върху едно от най-актуалните предизвикателства в развитието на пост-литиево-йонните батерии свързано със съвместна интеркалация на различни от лития моно-и/или поливалентни катиони. Идентифицирани са най-подходящите структурни матрици за бърза и обратима не-селективна интеркалация и е предложена визия как да се постигне синергичен ефект при съвместната интеркалация на йони с различни заряди и различни йонни радиуси [40].

Заклучение

Проведените изследвания се подчиняват на единна методология по схемата: подбор, синтез и комплексно охарактеризиране на прекурсора – синтез и комплексно охарактеризиране на целевите продукти – изучаване на свойствата. На основата на систематичните изследвания са изведени корелации за моделиране и контрол на структурните и морфологични особености при литиеви и натриеви преходнометални фосфати с оглед подобряване на електрохимичните им свойства. Значението на тези резултати не се ограничава само до обектите на това изследване. По-съществено е, че натрупаните знания и опит биха ни помогнали в решаване на следващи научни предизвикателства като намиране на нови интеркалационни матрици за бърза и обратима

интеркалация на поливалентни йони, което ще позволи разработване на ново поколение еко-съобразени батерии с много по-висок капацитет.

II. ОРИГИНАЛНИ НАУЧНИ ПРИНОСИ ПО ПУБЛИКАЦИИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ПОКАЗАТЕЛ Г (т. 7)

Научните изследвания, отразени в 26 статии, са обобщени в три области:

1. Вибрационни характеристики на соли със здрави водородни връзки: корелации от типа спектри – структура
2. Синтез и охарактеризиране на електрохромни тънки филми на основата на манганови и ванадиеви оксиди
3. Синтез и охарактеризиране на никелови хидроксида като електродни материали за суперкондензатори

Основните научни приноси по области са както следва:

1. Вибрационни характеристики на соли със здрави водородни връзки: корелации от типа спектри – структура [1,2,4,11,12,14,16,18,25,26,28,31,32,35,37,39]

1.1. Кисели фосфатни соли от типа $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$) [1,2,14,16]

Наличието на здрави водородни връзки при неорганичните соли кристалохидрати, особено при киселите соли, е предпоставка за протонна проводимост. В този аспект интересът на кандидатката към изучаване на кисели фосфатни соли стартира 2 години преди хабилитацията през 2007 г. Синтезирани бяха монокристали от $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Ni, Zn, Cd$) и в сътрудничество с проф. д-р Х. Ефенбергер (Австрия) бе определена за първи път тяхната кристална структура (статия номер 36 от списъка с всички публикации), което постави началото на задълбоченото изучаване на изоструктурните серия от соли $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$) през следващите години. Най-важните резултати с приносен характер за кандидатката са следните:

- Разработени са нови синтетични процедури, осигуряващи бърз синтез на кристални протонирани и деутерирани в различна степен форми на всички представители [1,2,14,16], което бе предизвикателство предвид стабилността на преситените фосфатни разтвори.
- За първи път са съобщени и интерпретирани Раман спектри на всички соли от серията при стайна и ниска температура (течен азот), както и ИЧ спектри при ниска температура [1,2,14,16]. Изучаването на изотопното и температурно отместване на ивиците е предпоставка за достоверност на направените интерпретации на спектрите и коректно анализиране на спектроскопските данни.
- Спектроскопските данни потвърждават структурните данни за центросиметрична кристална структура на солите. Ефективната молекулна симетрия на $H_2PO_4^-$ йоните съответства на кристалографската симетрия C_1 [1,14,16].
- Чрез фактор-групов анализ са описани всички допустими вибрационни моди на кристала [14] и са получени нови спектроскопски данни в следните насоки:
 - Установена е тенденцията в изменението на честотите на валентните вибрации на фосфатните групи в зависимост от металните йони и е намерена корелация с характера на връзките метал-кислород и разстоянията фосфор-кислород [16].
 - Показано е, че спектроскопските данни за деформацията на $H_2PO_4^-$ йоните са в съгласие със структурните данни и е тя нараства в реда: $Ni \approx Co < Zn \approx Mn \approx Cd < Mg$ [16].

– Оценено е корелационното разцепване (factor group splitting) на вибрационните моди от типа *A-B* и *g-u* на фосфатните групи и водните молекули. Спектроскопските данни са указание за силни взаимодействия както между H_2PO_4^- йоните от една и съща верига, така и между тези от различни вериги в структурата [1,14,16].

– На базата на изотопното отместване са изучени ефектите на куплиране с участие на различни вибрационни моди [1,14,16].

– Потвърдено е, че двете P–OH групи от H_2PO_4^- йоните участват във водородни връзки, различаващи се силно по здравина [2,14,16]. Показано е, че наблюдаваната сложна спектрална картина в областта на валентните OH вибрации е следствие от наличието на мрежа от спрегнати водородни връзки с участие на H_2PO_4^- йони и H_2O молекули и кооперативни ефекти. Извеждането на прецизни зависимости между спектралните и структурни характеристики изисква данни от неутронна дифракция за съответните O–H и H...O разстояния [2,14].

Получените данни и корелации освен от фундаментално значение могат да послужат както за надеждно интерпретиране на вибрационни спектри на фосфатни съединения със сложни състави и структури, така и за идентифициране/разграничаване на кисели фосфатни групи при съединения с неизвестна структура.

1.2. Кисели соли $\text{Mg}_2\text{KH}(\text{XO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{P}, \text{As}$) с протонна проводимост [28,31,32,37]

Двете съединения са рядък случай на високо-хидратирани соли с димерни $\text{H}[\text{XO}_4]_2$ единици в структурата. Наличието на канали за движение на водните молекули, както и здравата водородна връзка между XO_4 групите в димера провокираха нашия интерес към изучаване на тези соли. Оригиналните приноси са както следва:

- ИЧ и Раман спектрите на двете соли са съобщени и интерпретирани за първи път [28,31,32].

- Спектроскопските данни дават указание за по-висока ефективна молекулна симетрия на XO_4 групите, близка до T_d , от кристалографската симетрия C_1 [28,31,32], както и за центросиметрична структура на димера $\text{H}[\text{XO}_4]_2$ [32].

- Получени са нови данни за термичното поведение на солите [28,31]. Показано е, че процесите на дехидратация на кристализационната вода и на дехидратация-кондензация на димера не могат да се разграничат. Изучени са твърдофазните трансформации при повишена температура [28,31].

- За първи път са проведени изследвания върху протонната проводимост при двете соли [37]. Намерено е, че нарастването на общата проводимост до 10^{-4} S/cm точно преди дехидратационните процеси е следствие от термичното активиране на протоните в рамките на непроменената кристална структура на солите.

1.3. Други соли [4,11,12,18,25,26,35,39]

Изследванията включват струвитен-и струвитоподобен тип соли хидрати с обща формула $\text{MMgXO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}; X = \text{P}, \text{As}$) [4,11,18,25,39], $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [35] и природни апатити [12,26]. Първите две групи соли са изследвани с македонски учени в рамките на съвместни проекти.

Проведено е детайлно вибрационно изследване на фосфатните и арсенатни соли на базата на деутерирани образци и ИЧ и Раман спектри снети при стайна и температура на течен азот [4,11,18,25,39]. Съобщени са вибрационните спектри на $\text{KMgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [25] и кубичен $\text{CsMgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [18]. Определена е кристалната структура на $\text{KMgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от прахови данни и е изучено термичното му поведение [25]. Анализирани са структурните особености на фосфатните/арсенатните соли и са потърсени корелации с данните от ИЧ и Раман спектрите по отношение на молекулната симетрия на анионните групи и здравината на водородните връзки [4,11,18,25,39]. Нови данни са получени за ИЧ спектрите и термичното поведение на $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [35].

Чрез ИЧ спектроскопия, прахова рентгенова дифракция и термичен анализ е показано, че механо-химичното активиране на природни Туниски апатити е свързано основно с мигриране на карбонатни йони от *B*-местата към *A*-местата в структурата на апатита, които са много по-лесно достъпни за странични реакции, и акомодиране на CO_2 от въздуха [12,26]. Термичният анализ позволява ясно разграничаване на структурно-свързаните карбонатни йони от примесни такива [26].

2. Синтез и охарактеризиране на електрохромни тънки филми на основата на манганови и ванадиеви оксиди [13,15,17,22–24,27]

Изследванията са основно проведени в рамките на две докторски дисертации в Университета в Скопие (Македония) със съвместно ръководство на проф. д-р М. Найдоски, водещ при синтеза и електрохромните свойства, и на кандидатката, водеща при структурното, термично и морфологично охарактеризиране на филмите.

За изясняване на състава и структурата на аморфни/слабо кристални тънки филми, успешно е приложен подход на сравняване на ИЧ спектрите на филма и на твърдата фаза от химичната баня [13,15,24,27]. При пълно съвпадение, предполагащо еднакъв състав и структура, твърдата фаза от банята е използвана за следващи изследвания чрез различни методи, изискващи значително количество проба. По този начин са идентифицирани тънки филми на основата на бирнеситен тип $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ [15], ванадиеви бронзове с преобладаващ компонент тунелен $\text{NaV}_6\text{O}_{15} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [13] и слоест натрий-интеркалиран $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ксерогел [24,27]. Съобщени са нови данни за електрохромизъм при тънки филми на основата на бирнеситен тип $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ и на манганов карбонат [17]. Чрез *ex situ* Раман спектроскопия е показано, че електрохромната активност на филмите на основата на манганов карбонат във воден електролит е свързана с трансформацията им в манганов оксид с бирнеситен тип структура [17]. Спектралната картина дава указание, че в редуцирана форма балансът на зарядите се постига чрез интеркалация на алкални йони от електролита, а не на протони [17]. Получени са нови данни за влиянието на концентрацията на метаванадатните разтвори, температурата и продължителността на химическото отлагане върху състава, структурата и морфологията на тънките филми на основата на амоний –интеркалирани ванадиеви ксерогели [22,23]. Демонстрирана е съществена роля на скоростта на отлагане на филмите за модифициране на морфологичните им характеристики, и оттук за контрол на електрохромните свойства [22,23]. Показано е, че ксерогелните филми със слоеста структура $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ са стабилни при продължително съхранение по отношение на дехидратация и валентното състояние на ванадия, а при нагриване търпят трансформация се в $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ с тунелна структура [27].

3. Синтез и охарактеризиране на никелови хидроксида като електродни материали за суперкондензатори [30,36,38]

Изследванията са провеждани в рамките на проект с колеги от ИЕЕС-БАН. Приносът на кандидатката при тези изследвания е както следва:

Намерени са условия за утаяване в присъствие/отсъствие на сърфактант на никелови хидроксида с различна структура: α -, β - и α/β_{is} (interstratified) - форми [30,36,38]. Направено е ясно разграничаване на формите чрез ИЧ спектри, термичен и СЕМ анализ и измерване на специфичната повърхност [30,36]. И трите форми са изследвани като електродни материали в хибридни суперкондензатори като най-добри електрохимични характеристики по отношение на циклична стабилност и капацитет са установени при α/β_{is} формата [30,36,38].